日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００２年１０月　９日

出願番号
Application Number: 特願２００２－２９６６２３

[ST. 10/C]: ［ＪＰ２００２－２９６６２３］

出願人
Applicant(s): 株式会社日本触媒

２００３年１０月２７日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号　出証特２００３－３０８８３８２

【書類名】　特許願
【整理番号】　69202JP
【提出日】　平成14年10月 9日
【あて先】　特許庁長官　殿
【国際特許分類】　B01J 23/38
【発明者】
【住所又は居所】　大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内
【氏名】　吉田　裕
【発明者】
【住所又は居所】　大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内
【氏名】　中川　聡
【発明者】
【住所又は居所】　大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内
【氏名】　馬場　英幸
【発明者】
【住所又は居所】　大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内
【氏名】　梅原　康平
【発明者】
【住所又は居所】　大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内
【氏名】　北田　律男
【発明者】
【住所又は居所】　兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　株式会社日本触媒内
【氏名】　柿本　行彦
【特許出願人】
【識別番号】　000004628
【氏名又は名称】　株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】　100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】　三枝　英二

【電話番号】　06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】　100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】　掛樋　悠路

【選任した代理人】

【識別番号】　100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】　小原　健志

【選任した代理人】

【識別番号】　100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】　中川　博司

【選任した代理人】

【識別番号】　100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】　舘　泰光

【選任した代理人】

【識別番号】　100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】　斎藤　健治

【選任した代理人】

【識別番号】　100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】　藤井　淳

【選任した代理人】

【識別番号】　100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】　関　仁士

【選任した代理人】

【識別番号】　100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】　中野　睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　001616

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　要約書　1

【包括委任状番号】　0112470

【プルーフの要否】　要

【書類名】明細書

【発明の名称】α－ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法及びα－ヒドロキシカルボン酸エステルの精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】酸素の存在下において、(i)１，２－ジオールどうし又は(ii)１，２－ジオール及びアルコールを反応させることによりα－ヒドロキシカルボン酸エステルを製造する方法であって、上記反応により得られた反応生成物を含む液を蒸留してα－ヒドロキシカルボン酸エステルを回収する工程を有し、当該蒸留にあたり、反応生成物を含む液を薄膜状にして加熱面と接触させることにより当該反応生成物の加熱を行うことを特徴とするα－ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項２】蒸留前の反応生成物及び／又は蒸留系内のｐＨを５～９の範囲内に調整する請求項１記載の製造方法。

【請求項３】蒸留前の反応生成物及び／又は蒸留系内に塩基性化合物を添加する請求項１又は２記載の製造方法。

【請求項４】①グリコール酸エステルと②グリコール酸エステルのエステル基－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ（但し、Ｒは炭化水素基）に対応するアルコールＲ－ＯＨと異なるアルコールとを含む混合物を蒸留してグリコール酸エステルを回収するにあたり、混合物を薄膜状にして加熱面と接触させることにより当該混合物の加熱を行うことを特徴とするグリコール酸エステルの精製方法。

【請求項５】蒸留前の混合物及び／又は蒸留系内のｐＨを５～９の範囲内に調整する請求項４記載の精製方法。

【請求項６】蒸留前の混合物及び／又は蒸留系内に塩基性化合物を添加する請求項４又は５記載の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、α－ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法及びα－ヒドロキシカルボン酸エステルの精製方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

グリコール酸エステル等のα－ヒドロキシカルボン酸エステルは、ポリグリコール酸等の各種の合成樹脂の原料（重合用モノマー）として利用され、また洗浄剤、エッチング剤等としても工業的に有用な化合物である。

【０００３】

グリコール酸エステルは、ヘテロポリ酸の存在下にホルムアルデヒドと一酸化炭素からポリグリコリドを合成して加アルコール分解する方法（例えば、特許文献１参照）、ホルムアルデヒドと一酸化炭素からグリコール酸を合成し、引き続きアルコールによりエステル化を行う方法（例えば、特許文献２参照）、触媒の存在下にグリオキサールとアルコールの酸化的エステル化を行う方法（例えば、特許文献３参照）、シュウ酸ジエステルを水素化する方法（例えば、特許文献４参照）等が、製造方法として知られている。

【０００４】

これらの製法に対し、本願出願人は酸化的エステル化反応による方法（例えば、未公開特許文献１参照）を開発した。この方法は、酸素の存在下において、１，２－ジオールとアルコールとを反応させることによりα－ヒドロキシカルボン酸エステルを製造する方法である。この製造方法によれば、より効率的にグリコール酸エステル等を製造することが可能となる。

【０００５】

ところが、α－ヒドロキシカルボン酸エステル（殊に、グリコール酸エステル）は熱に対して弱く、比較的容易に反応を起こす。このため、蒸留中にグリコール酸エステルが加熱されることによって、副反応（例えば、オリゴマー化、加水分解、エステル交換反応等）を起こすおそれがある。さらに、蒸留によってグリコール酸エステルよりも低沸点成分が系外に留去される結果、平衡がずれ、副反応が促進されることとなる。

【０００６】

副反応によって、グリコール酸エステルが減少するという問題が生じるほか、次のような問題も起こる。例えば、副生成物（アルコール、水等）がグリコール

酸エステルとともに留出し、得られるグリコール酸エステルの純度が低下する。また、グリコール酸エステルがオリゴマー化した場合には、ボトム液（塔底液）の粘度が上昇し、安定した蒸留ができなくなる。さらに、グリコール酸エステルあるいは酸化的エステル化反応の副生成物であるギ酸エステルやシュウ酸エステルが加水分解されると、グリコール酸のほか、ギ酸、シュウ酸等のカルボン酸が生成し、これらのカルボン酸が酸触媒として作用するため、前記のような副反応を促進する結果を招く。

【０００７】

【特許文献１】

特開平６－２２８０４５号（特許請求の範囲）

【０００８】

【特許文献２】

大韓民国公告特許第９５１１１１４号

【０００９】

【特許文献３】

特開平８－１０４６６５号（特許請求の範囲）

【００１０】

【特許文献４】

特開平６－１３５８９５号（特許請求の範囲）

【００１１】

【未公開特許文献１】

特願２００２－２０４７４８（特許請求の範囲）

【００１２】

【発明が解決しようとする課題】

かかる見地より、グリコール酸エステル等のα－ヒドロキシカルボン酸エステルによる副反応を抑制ないしは防止することができれば、上記の酸化的エステル化反応においてより効率的にα－ヒドロキシカルボン酸エステルを製造することが可能となる。

【００１３】

従って、本発明の主な目的は、酸化的エステル化反応において、α－ヒドロキシカルボン酸エステルによる副反応を抑制ないしは防止し、α－ヒドロキシカルボン酸エステルを効率的に得る方法を提供することにある。

【００１４】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、かかる従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の方法により蒸留を組み込んだ製法を採用することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１５】

すなわち、本発明は、下記のα－ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法及びα－ヒドロキシカルボン酸エステルの精製方法に係るものである。

【００１６】

１．　酸素の存在下において、(i)１，２－ジオールどうし又は(ii)１，２－ジオール及びアルコールを反応させることによりα－ヒドロキシカルボン酸エステルを製造する方法であって、上記反応により得られた反応生成物を含む液を蒸留してα－ヒドロキシカルボン酸エステルを回収する工程を有し、当該蒸留にあたり、反応生成物を含む液を薄膜状にして加熱面と接触させることにより当該反応生成物の加熱を行うことを特徴とするα－ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法。

【００１７】

２．　蒸留前の反応生成物及び／又は蒸留系内のｐＨを５～９の範囲内に調整する前記項１記載の製造方法。

【００１８】

３．　蒸留前の反応生成物及び／又は蒸留系内に塩基性化合物を添加する前記項１又は２記載の製造方法。

【００１９】

４．　①グリコール酸エステルと②グリコール酸エステルのエステル基－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ（但し、Ｒは炭化水素基）に対応するアルコールＲ－ＯＨと異なるアルコールとを含む混合物を蒸留してグリコール酸エステルを回収するにあたり、

混合物を薄膜状にして加熱面と接触させることにより当該混合物の加熱を行うことを特徴とするグリコール酸エステルの精製方法。

【００２０】

５．　蒸留前の混合物及び／又は蒸留系内のｐＨを５～９の範囲内に調整する前記項４記載の精製方法。

【００２１】

６．　蒸留前の混合物及び／又は蒸留系内に塩基性化合物を添加する前記項４又は５記載の精製方法。

【００２２】

７．　上記反応を、１）Ａｕからなる微粒子及び／又は２）周期表第４から第６周期の２Ｂ族、３Ｂ族、４Ｂ族、５Ｂ族、６Ｂ族及び第４周期８族の少なくとも１種の第二元素とＡｕとからなる微粒子が担体上に担持されている触媒の存在下で行う前記項１～３のいずれかに記載の製造方法。

【００２３】

【発明の実施の形態】

（１）α－ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法

本発明の製造方法は、酸素の存在下において、(i)１，２－ジオールどうし又は(ii)１，２－ジオール及びアルコールを反応させることによりα－ヒドロキシカルボン酸エステルを製造する方法であって、上記反応により得られた反応生成物を含む液を蒸留してα－ヒドロキシカルボン酸エステルを回収する工程を有し、当該蒸留にあたり、反応生成物を含む液を薄膜状にして加熱面と接触させることにより当該反応生成物の加熱を行うことを特徴とする。

【００２４】

本発明では、１，２－ジオールどうしを反応させても良く、１，２－ジオールと、１，２－ジオール以外のアルコールとを反応させても良い。

【００２５】

①　出発原料

１，２－ジオールは、１位と２位に水酸基を有する限り特に限定されず、例えば、３価以上の多価アルコールであっても良い。

【００２６】

上記１，２－ジオールの具体例として、例えば、エチレングリコール、１，２－プロプレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，２－ヘキサンジオール等の炭素数２～１０程度の脂肪族１，２－ジオール；グリセリン、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール等の1位と2位に水酸基を有する炭素数３～１０程度の脂肪族多価アルコール等のほか、これら１，２－ジオールの誘導体等が挙げられる。１，２－ジオールの誘導体としては、例えば、3-クロロ-１，２－プロパンジオール等のハロゲンを含有する炭素数２～１０程度の脂肪族１，２－ジオール；2-フェニル-１，２－エタンジオール等の芳香環を有する炭素数２～１０程度の脂肪族１，２－ジオール等が挙げられる。１，２－ジオールとしては、エチレングリコール等の炭素数２～６程度の脂肪族ジオールを好適に使用できる。これら１，２－ジオールは、１種又は２種以上で用いることができる。

【００２７】

アルコールは、１，２－ジオール以外のアルコールであれば良く、分子内に水酸基を有していればその種類は特に限定されるものではなく、１価アルコールであっても良く、２価以上の多価アルコールであっても良い。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ヘキサノール、１－オクタノール等の炭素数１～１０程度の脂肪族アルコール；1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等の炭素数２～１０程度の脂肪族多価アルコール；アリルアルコール、メタリルアルコール等の炭素数３～１０程度の脂肪族不飽和アルコール；ベンジルアルコール等の芳香環を有するアルコール等が挙げられる。これらの中でも、１級アルコールが好ましく、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール等の炭素数１～４の脂肪族１級アルコールを好適に使用でき、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール等の１価アルコールが特に好ましい。アルコールは、１種又は２種以上で用いることができる。

【００２８】

②　出発原料の使用割合

本発明の製造方法では、目的とするα-ヒドロキシカルボン酸エステルの種類

等に応じて、上記１，２－ジオール及びアルコールの種類を適宜選択すれば良い。例えば、グリコール酸エステルを合成する場合には、１，２－ジオールとしてエチレングリコール、アルコールとしてメタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール等の１級アルコールを用いれば良い。或いは、１，２－ジオールだけを用い、１，２－ジオールとしてエチレングリコールだけを用いた場合には、グリコール酸２－ヒドロキシエチルエステルを製造することができる。

【００２９】

１，２－ジオールとアルコールを原料とする場合は、反応割合は特に限定されないが、１，２－ジオールに対するアルコールのモル比は、通常１：２～５０程度であり、１：３～２０程度がより好ましい。上記範囲内とすることにより、より効率的にα－ヒドロキシカルボン酸エステルを合成することが可能になる。

【００３０】

③　触媒

本発明は、（ｉ）１，２－ジオールどうし又は(ii)１，２－ジオールとアルコールとの反応を酸素の存在下に行うことを必須とし、この反応は触媒の存在下で行っても良い。

【００３１】

（ａ）触媒活性成分

触媒の種類は特に限定されるものではないが、活性成分である金属が担体に担持された触媒、即ち担持型金属触媒を用いるのが好ましい。

【００３２】

活性成分である金属は、特に制限されないが、好ましくは貴金属であり、例えば、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、白金等を例示することができ。これらの中でも、金、パラジウム、ルテニウム等がより好ましく、特に金が好ましい。

【００３３】

触媒は、上記の貴金属を必須成分として含み、更に、貴金属以外にも、第４周期から第６周期の２Ｂ族、３Ｂ族、４Ｂ族、５Ｂ族及び６Ｂ族並びに第４周期の８族からなる群から選択される少なくとも１種の元素（以下、これらの元素を「

第二元素」ということがある。）を含む触媒が挙げられる。第二元素の具体例として、例えばZn，Cd，Hg等の２Ｂ族；Ga，In，Tl等の３Ｂ族；Ge，Sn，Pb等の４Ｂ族；As，Sb，Bi等の５Ｂ族；Se，Te，Po等の６Ｂ族；Fe，Co，Ni等の８族等を例示することができる。

【００３４】

触媒を用いる場合には、例えばＡｕからなる微粒子及び／又は周期表第４から第６周期の２Ｂ族、３Ｂ族、４Ｂ族、５Ｂ族、６Ｂ族及び第４周期８族の少なくとも１種の第二元素とＡｕとからなる微粒子が担体上に担持されている触媒を好適に用いることができる。

【００３５】

活性成分である金属は、上記貴金属を単独で含んでいても良く、２種以上を含んでいても良い。２種以上の貴金属を含む場合には、本発明の効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していても良い。

【００３６】

また、活性成分である金属が、貴金属と第二元素とを含む場合には、本発明の効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していても良い。貴金属及び第二元素は、通常微粒子として担体に担持されている。本発明において用いる触媒は、本発明の効果を妨げない範囲内で貴金属及び第二元素以外の他の元素又は不純物が含まれていても良い。

【００３７】

活性成分である金属微粒子の粒子径は、所定の触媒活性が得られる限り限定的ではないが、平均粒子径は、通常１０ｎｍ以下程度、好ましくは６ｎｍ以下程度、より好ましくは５ｎｍ以下程度、特に好ましくは１～５ｎｍ程度である。この範囲内に設定すれば、より確実に優れた触媒活性を得ることができる。平均粒子径の下限値は特に制限されないが、物理的安定性の見地より約１ｎｍ程度とすれば良い。

【００３８】

なお、本発明における金属粒子の平均粒子径は、担体上の金属粒子を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）による観察により任意に選んだ１２０個のうち、(1)大きい

順に上から１０個及び(2)小さい順に下から１０個の合計２０個を除いた１００個の粒子径の算術平均値を示す。また、金属粒子の粒子径分布の極大値は、１～６ｎｍ程度、特に１～５ｎｍ程度の範囲にあることが好ましい。粒子径の分布は狭い方が好ましく、上記１２０個の粒子径の標準偏差（Standard Deviation）が２以下程度、特に１．５以下程度であることが好ましい。

【００３９】

触媒における金属活性成分の担持量は、担体の種類等に応じて適宜決定すれば良いが、通常は担体１００質量部に対して０．０１～２０質量部程度、特に０．１～１０質量部程度とすることが好ましい。

【００４０】

（ｂ）担体

担体としては、従来から触媒担体として用いられているものを使用することができ、特に限定されない。例えば、市販品を使用することができる。また、公知の製法によって得られるものも使用できる。例えば、金属酸化物（シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等）、複合金属酸化物（シリカ・アルミナ、チタニア・シリカ、シリカ・マグネシア等）、ゼオライト（ＺＳＭ－５等）、メソポーラスシリケート（ＭＣＭ－４１等）等の無機酸化物；天然鉱物（粘土、珪藻土、軽石等）；炭素材料（活性炭、黒鉛等）の各種担体を挙げることができ、これらの中では無機酸化物が好ましい。

【００４１】

本発明では、無機酸化物担体は多孔質であることが好ましく、特にその比表面積（ＢＥＴ法）が５０m^2／ｇ以上程度のものが好ましく、１００m^2／ｇ以上程度であることがより好ましく、１００～８００m^2／ｇ程度のものが特に好ましい。担体の形状・大きさは限定的でなく、最終製品の用途等に応じて適宜決定すれば良い。

【００４２】

（ｃ）　触媒の製造方法

触媒の製造方法は、上記のような担持体が得られる限りその制限はない。例えば、所望の金属及びその化合物の少なくとも１種を含む担体を熱処理することに

よって得ることができる。金属の化合物は、水酸化物、塩化物、カルボン酸塩、硝酸塩、アルコキサイド、アセチルアセトナート塩等のいずれであっても良い。

【００４３】

具体的には、例えば、金微粒子を担持する場合は、金微粒子を担体上に固定化できる方法であれば特に限定されない。担持方法自体は、例えば共沈法、析出沈殿法、含浸法、気相蒸着法等の公知の方法を利用できるが、共沈法、析出沈殿法等を好適に使用でき、特に析出沈殿法が好ましい。析出沈殿法により第一工程で用いることができる触媒を製造する場合、例えば、金を含む水溶性化合物の水溶液と無機酸化物担体とを混合した後、回収された固形分を焼成することによって触媒を得ることができる。

【００４４】

また、担体に２種以上の金属を担持させる場合、担持させる順序も限定的でなく、いずれが先であっても良いし、また同時であっても良い。すなわち、（Ａ）貴金属を担体に担持した後、第二元素を担持する方法、（Ｂ）第二元素を担体に担持した後、貴金属を担持する方法、（Ｃ）貴金属と第二元素とを同時に担体に担持する方法のいずれであっても良い。

【００４５】

④　反応条件

本発明では、１，２－ジオールとアルコールとの反応を、酸素の存在下に、必要に応じて担持型金属触媒を用いて行い、α－ヒドロキシカルボン酸エステルを得る。

【００４６】

上記反応は、液相反応、気相反応等のいずれであっても良い。酸素としては、分子状酸素を用いるのが好ましい。酸素（酸素ガス）は、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、二酸化炭素ガス等の不活性ガスで希釈されていても良い。また、空気等の酸素含有ガスを用いることもできる。酸素含有ガスの反応系への供給方法は特に限定されず、公知の方法を採用できる。特に、液中へのバブリング等を好適に用いることができる。

【００４７】

上記反応の形態としては、連続式、回分式、半回分式等のいずれであっても良く、特に限定されるものではない。触媒は、反応形態として回分式を採用する場合には、反応装置に原料とともに一括して仕込めば良い。また、反応形態として連続式を採用する場合には、反応装置に予め上記触媒を充填しておくか、あるいは反応装置に原料とともに触媒を連続的に仕込めば良い。触媒は、固定床、流動床、懸濁床等のいずれの形態であっても良い。

【００４８】

第一工程の反応において触媒を用いる場合の使用量は、原料である１，２－ジオール又はアルコールの種類、触媒の種類、反応条件等に応じて適宜決定すれば良いが、通常、１，２－ジオール１モルに対して１～１００ｇ程度、好ましくは２～６０ｇ程度である。

【００４９】

反応時間は特に限定されるものではなく、設定した条件により異なるが、通常は反応時間又は滞留時間（反応器内滞留液量／液供給量）として０．５～２０時間程度、好ましくは１～１０時間程度とすれば良い。

【００５０】

反応温度、反応圧力等の諸条件は、原料である１，２－ジオール又はアルコールの種類、触媒の種類等に応じて適宜決定すれば良い。反応温度は、通常０～２００℃程度、好ましくは５０～１８０℃程度とすれば良い。この範囲内の温度に設定することにより、いっそう効率的に反応を進行させることができる。反応圧力は、減圧、常圧又は加圧のいずれであっても良いが、通常は０．０５～１０ＭＰａ（ゲージ圧）程度、特に０．１～５ＭＰａ程度の範囲内が好適である。また、反応系のｐＨは、副生成物抑制等の見地よりｐＨ２～９程度とすることが望ましい。ｐＨ調節のために、例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物（カルボン酸塩）を反応系への添加剤として使用することもできる。

【００５１】

上記反応は、溶媒の存在下で実施することができる。溶媒を用いることにより、目的とするα－ヒドロキシカルボン酸エステルを効率良く製造できる場合がある。使用できる溶媒としては、原料である１，２－ジオール又はアルコールを溶

解することができ、反応条件下で自ら反応しにくいものであればその種類は特に限定されるものではなく、原料アルコールの種類、反応条件等に応じて適宜選択すれば良い。例えば、水のほか、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エチレン等のハロゲン含有化合物等を挙げることができる。溶媒の使用量は、溶媒の種類、アルコールの種類、触媒の種類等に応じて適宜設定すれば良い。

【００５２】

⑤　目的化合物の回収

上記の反応後は、上記反応により得られた反応生成物を含む液（反応液）を蒸留してα－ヒドロキシカルボン酸エステルを回収する。

【００５３】

上記反応で触媒を使用した場合には、例えばろ過、遠心分離等の公知の固液分離方法に従って触媒を予め除去しておくことが望ましい。

【００５４】

上記反応生成物中には、目的物であるα－ヒドロキシカルボン酸エステルのほか、未反応の１，２－ジオール、未反応のアルコール、副生した水等が含まれている。これを蒸留する際に加熱すると、α－ヒドロキシカルボン酸エステルが水により加水分解し、α－ヒドロキシカルボン酸が生成したり、α－ヒドロキシカルボン酸エステルの複数分子から脱アルコールによりオリゴマーが生成する副反応が起こる。従って、これらの副反応が進行しないように蒸留を行うことが望ましい。

【００５５】

蒸留する際には、反応生成物を含む液を薄膜状にして加熱面と接触させることにより当該反応生成物の加熱を行う。上記反応で触媒を用いた場合、例えばろ過、遠心分離等の公知の固液分離方法を用いて触媒と反応生成物を予め分離することが望ましい。

【００５６】

上記加熱は、例えば液膜式蒸発缶を用いて実施することが望ましい。液膜式蒸

発缶としては、例えば上昇液膜型、流下液膜型、攪拌液膜型等の公知の装置を使用できる。加熱条件は、公知の条件に従えば良い。従って、反応生成物を含む液を液膜式蒸発缶に供給することによって、反応生成物を含む液が薄膜状で加熱面に接触することによって加熱されることとなる。これにより、反応生成物の加熱時間を短縮できる結果、α－ヒドロキシカルボン酸エステルの副反応を効果的に抑制することができる。

【００５７】

蒸留の方法としては、加熱手段として上記加熱方法を採用するほかは、公知の蒸留（精留）の操作条件等を適宜採用することができる。

【００５８】

蒸留装置は、基本的には公知の蒸留塔（精留塔）を使用して蒸留を好適に行うことができる。前記の液膜式蒸発缶を用いて反応生成物を加熱する場合は、蒸発装置に液膜式蒸発缶を設置すれば良い。また、蒸留塔を設置せずに液膜式蒸発缶より得られる気体を凝縮して留分として回収することもできる。

【００５９】

蒸留装置としては、具体的には多段式蒸留塔等のような回分式（バッチ式）蒸留装置又は連続式蒸留装置が好適である。多段式蒸留塔である場合における蒸留塔の段数は、特に限定されるものではないが、塔頂（最上段）と塔底（最下段）とを除いた段数が３段以上であることが好ましい。このような蒸留塔としては、例えばラシヒリング、ポールリング、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、スルーザーパッキング等の充填物が充填された充填塔；泡鐘トレイ、シーブトレイ、バルブトレイ等のトレイ（棚段）を使用した棚段塔等、一般に用いられている蒸留塔が好適である。また、棚段と充填物層とを併せ持つ複合式の蒸留塔も採用することができる。なお、上記の段数とは、棚段塔においては棚段の数を示し、充填塔においては理論段数を示す。

【００６０】

蒸留塔の構成も特に制限されず、コンデンサ等を備えた一般的な構成を採用できる。蒸留塔の本数は限定的でなく、１本又は２本以上の蒸留塔が使用できる。２本以上の蒸留塔を使用する場合は、少なくとも１本の蒸留塔に液膜式蒸発缶を

設置すれば良い。

【００６１】

蒸留塔における操作圧力は、混合物の組成、加熱源・冷却源の温度等によって適宜決定されるものであり、特に制限されるものではないが、副反応の抑制という観点から減圧下で行うことが好ましい。また、蒸留塔の塔頂における還流比は限定的ではないが、好ましくは０．１～５０、より好ましくは０．３～３０とすれば良い。その他の操作条件は、公知の蒸留条件に従えば良い。

【００６２】

本発明では、蒸留前の反応生成物（２５℃におけるｐＨをいう。）及び／又は蒸留系内のｐＨ（蒸留中のｐＨをいう。）を５～９（特にｐＨ６～８）の範囲内に調整することが望ましい。上記ｐＨの調整方法は限定的ではなく、公知のｐＨ調整方法を適宜採用すれば良い。

【００６３】

また、本発明は、蒸留前の反応生成物及び／又は蒸留系内に塩基性化合物を添加する方法も包含する。塩基性化合物としては、例えばアルカリ金属（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属（マグネシウム、カルシウム等）等の水酸化物、炭酸塩又は重炭酸塩；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等の第一アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン等の第二アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の第三アミン類のほか、アンモニア等が挙げられる。これらは１種又は２種以上で使用することができる。この中でも、１）アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩及びは重炭酸塩ならびに２）アルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩及び重炭酸塩の中から選ばれた少なくとも１種が好ましい。これらは溶液として添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合、蒸留前の反応生成物及び／又は蒸留系内のｐＨを５～９（特に６～８）となるように添加することが望ましい。本発明の製造方法において、ｐＨ調整及び／又は塩基性化合物の添加を行うことによって、反応生成物に含まれるカルボン酸や蒸留中に生成するカルボン酸が酸触媒となってα－ヒドロキシカルボン酸エステルの副反応を促進することを抑制ないしは防止することができる。

【００６４】

また、本発明の蒸留は、下記の方法（ａ）～（ｂ）の少なくとも１種を適宜組み合わせて実施することもできる。これらの方法を適用することによって、グリコール酸エステルの副反応等をより効果的に抑制することができる。

【００６５】

（ａ）蒸留に際し、α－ヒドロキシカルボン酸エステルを含む留分をサイドカット方式により回収する方法が適用できる。サイドカット方式自体は、公知の方法に従って実施することができる。

【００６６】

（ｂ）蒸留系内にアルコールを供給しながら蒸留を行う方法を適用できる。この場合、上記アルコールが、当該α－ヒドロキシカルボン酸エステルのエステル基－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ（但し、Ｒは炭化水素基）に対応するアルコールＲ－ＯＨであることが望ましい。例えば、α－ヒドロキシカルボン酸エステルがグリコール酸メチルである場合には、メタノールを供給することが望ましい。

（２）グリコール酸エステルの精製方法

本発明の精製方法は、①グリコール酸エステルと②グリコール酸エステルのエステル基－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ（但し、Ｒは炭化水素基）に対応するアルコールＲ－ＯＨと異なるアルコールとを含む混合物を蒸留してグリコール酸エステルを回収するにあたり、混合物（混合液）を薄膜状にして加熱面と接触させることにより当該混合物の加熱を行うことを特徴とする。

【００６７】

上記グリコール酸エステルとしては限定的ではなく、例えばグリコール酸メチル、グリコール酸エチル等が挙げられる。

【００６８】

アルコールとしては、当該グリコール酸エステルのエステル基－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ（但し、Ｒは炭化水素基）に対応するアルコールＲ－ＯＨと異なるアルコールであれば良く、分子内に水酸基を有していればその種類は特に限定されるものではなく、１価アルコールであっても良く、２価以上の多価アルコールであっても良い。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ヘキサノール、１－オクタノール等の炭素数１～１０

程度の脂肪族アルコール；１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール等の炭素数２～１０程度の脂肪族多価アルコール；アリルアルコール、メタリルアルコール等の炭素数３～１０程度の脂肪族不飽和アルコール；ベンジルアルコール等の芳香環を有するアルコール等が挙げられる。

【００６９】

上記のような混合物を蒸留する際、加熱によって、①グリコール酸エステルと②アルコールとの間でエステル交換反応が起こり、上記グリコール酸エステルが減少してしまう場合がある。具体例を示すと、例えばエチレングリコールとメタノールから酸化的エステル化反応によってグリコール酸メチルを製造する場合、反応液（反応生成物）中にはグリコール酸メチルとエチレングリコールが含まれる。この反応液を蒸留する場合、グリコール酸メチルとエチレングリコールとのエステル交換反応によって、目的生成物であるグリコール酸メチルが減少し、副生成物であるグリコール酸２－ヒドロキシエチルが生成する。従って、このようなエステル交換反応が進行しないように蒸留することが望ましい。

【００７０】

混合物の加熱方法及び蒸留方法は、本発明の製造方法と同様に実施すれば良い。特に、本発明の精製方法においても、加熱手段として液膜式蒸発缶を用いることが望ましい。

【００７１】

また、本発明の精製方法においても、蒸留前の混合物及び／又は蒸留系内のｐＨを５～９の範囲内に調整することが望ましい。また、蒸留前の混合物及び／又は蒸留系内に塩基性化合物を添加することが望ましい。これらの条件等については、本発明のグリコール酸エステルの製造方法と同様にすれば良い。

【００７２】

【発明の効果】

本発明は、α－ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法の蒸留工程において、反応生成物を含む液を薄膜状にして加熱面と接触させることにより加熱するので、α－ヒドロキシカルボン酸エステルの蒸留塔内での総滞留時間を低減できる結果、蒸留塔内での副反応を抑制ないしは防止することができる。これによって

、高い精製収率で、かつ、高純度でα－ヒドロキシカルボン酸エステルを得ることができる。

【００７３】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。但し、本発明の範囲は、実施例の範囲に限定されるものではない。

【００７４】

なお、実施例における物性の測定等は、次のような方法で実施した。

（１）金属微粒子の担持量

蛍光Ｘ線分析により測定した。

（２）金属微粒子の平均粒子径

透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）（装置名「ＨＦ－２０００」日立製作所、加速電圧２００ｋＶ）で粒子径を観察し、付属のＸ線分析装置により粒子の成分分析を行った。

（３）反応生成物の定量

ガスクロマトグラフィー及び／又は液体クロマトグラフィーにより、反応液中の反応生成物の成分を定量分析した。

【００７５】

参考例１

Ａｕ／TiO_2－SiO_2触媒を用い、酸化的エステル反応を行った。

（１）触媒の調製

共沈法により調製されたTiO_2－SiO_2（モル比TiO_2：SiO_2＝５：９５、焼成温度６００℃、粒度５０～２５０メッシュ）を担体として用いた。

【００７６】

濃度２０ｍｍｏｌ／Ｌのテトラクロロ金酸水溶液４０Ｌを６５～７０℃の範囲で０．５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を用いてｐＨ７に調節した。この水溶液に上記TiO_2－SiO_2担体１ｋｇを攪拌下に投入し、温度６５～７０℃に保ちながら１時間攪拌を続けた。その後、静置して上澄液を除去し、残った金固定化物にイオン交換水２０Ｌを加えて室温で５分間攪拌した後、上澄液を除去するという

洗浄工程を３回繰り返した。ろ過により得られた金固定化物を１１０℃で８時間乾燥し、さらに空気中４００℃で３時間焼成することにより、TiO_2-SiO_2担体上に金が担持された触媒（Au/TiO_2-SiO_2）を得た。

【００７７】

この触媒における金の担持量は、担体に対して５．４質量％であった。また、この触媒に担持された金微粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て６ｎｍ以下の粒径で高分散しており、２～３ｎｍ付近に極大を持つ狭い粒子径分布を示し、平均粒子径は６ｎｍ以下であった。

（２）酸化的エステル反応

前記（１）で得られたAu/TiO_2-SiO_2触媒を用い、酸化的エステル反応によりグリコール酸メチルの合成を行った。

【００７８】

回転式攪拌機及びコンデンサを備えた１００Ｌのオートクレーブに、エチレングリコール９．６ｋｇ、メタノール５０．０ｋｇ及び上記触媒４．３ｋｇを仕込み、窒素で系内を０．７ＭＰａまで加圧した。その後、系内の温度を１２０℃に昇温し、圧力が１ＭＰａになるように調整した。圧力を１ＭＰａに保ったまま、空気を２．５Nm^3／ｈｒの流量で液中に吹き込み、１２０℃で８時間反応を行った。

【００７９】

反応終了後、反応液を冷却し、反応液を取り出した。反応液中の触媒をろ過した後、反応液の内容物の分析をガスクロマトグラフィー及び液クロマトグラフィーで行った。反応液には、グリコール酸メチル７．５ｋｇ、エチレングリコール３．５ｋｇ、メタノール４３．２ｋｇ、水４．９ｋｇ及びグリコール酸０．７ｋｇ含まれていた。エチレングリコールの転化率は６３モル％、エチレングリコール基準のグリコール酸メチルの収率は５３．８モル％であった。

【００８０】

実施例１

参考例１で得られた反応液の精製を実施した。

【００８１】

蒸留装置として、理論段５段のディクソンパッキングを充填した蒸留塔の塔底に回転式薄膜蒸発器を備えた装置を用いた。この蒸留装置に上記反応液を連続的に供給した。塔頂圧力６６．７ｋＰａ、還流比１で運転を行い、塔頂からメタノールと水を含む混合物を塔頂液として抜き出した。他方、塔底液は、再度同じ蒸留装置に供給し、２回目の蒸留を行い、塔頂液（第二塔頂液）及び塔底液（第二塔底液）を抜き出した。このときの塔頂圧力は１３．３ｋＰａ、還流比１であった。

【００８２】

第二塔頂液及び第二塔底液をそれぞれガスクロマトグラフィー及び液クロマトグラフィーで分析した。第二塔頂液のグリコール酸メチルの純度は９８質量％であった。また、１回目に供給したグリコール酸メチルのうち、第二塔頂液に含まれていたものは８３％、第二塔底液に含まれていたものは１６％であり、ロス分は２％であった。供給した反応液に含まれていた副生成物に比べ、第二塔底液に含まれていた副生成物の増加分は、供給したグリコール酸メチルに対して、グリコール酸２－ヒドロキシエチルが１モル％、グリコール酸メチル２量体が１モル％であった。

【００８３】

実施例２

参考例１で得られた反応液の２５℃でのｐＨが４．４であったため、反応液に水酸化ナトリウム５質量％のメタノール溶液を滴下し、ｐＨを７．１とした。この液を用い、実施例１と同様にして蒸留を行った。

【００８４】

第二塔頂液及び第二塔底液をそれぞれガスクロマトグラフィーと液クロマトグラフィーで分析した。第二塔頂液のグリコール酸メチルの純度は９８質量％であった。また、１回目に供給したグリコール酸メチルのうち、第二塔頂液に含まれていたものは８２％、第二塔底液に含まれていたものは１７％であり、ロス分は１％であった。供給した反応液に含まれていた副生成物に比べ、第二塔底液に含まれていた副生成物の増加分は、供給したグリコール酸メチルに対して、グリコール酸２－ヒドロキシエチルが０．７モル％、グリコール酸メチル２量体が０．

３モル％であった。

【００８５】

比較例１

参考例１で得られた反応液の精製を実施した。

【００８６】

蒸留装置として、理論段５段のディクソンパッキングを充填した蒸留塔の塔底にマントルヒーターで加熱できるフラスコを備えた装置を用いた。この蒸留装置に上記反応液を連続的に供給した。塔頂圧力６６．７ｋＰａ、還流比１で運転を行い、塔頂からメタノールと水を含む混合物を塔頂液として抜き出した。他方、塔底液は、再度同じ蒸留装置に供給し、２回目の蒸留を行い、塔頂液（第二塔頂液）及び塔底液（第二塔底液）を抜き出した。このときの塔頂圧力は１３．３ｋＰａ、還流比１であった。

【００８７】

第二塔頂液及び第二塔底液をそれぞれガスクロマトグラフィー及び液クロマトグラフィーで分析した。第二塔頂液のグリコール酸メチルの純度は９３質量％であった。また、当初に供給されたグリコール酸メチルのうち、第二塔頂液に含まれていたものは５３％、第二塔底液に含まれていたものは２２％であり、ロス分は２５％であった。供給した反応液に含まれていた副生成物に比べ、第二塔底液に含まれていた副生成物の増加分は、供給したグリコール酸メチルに対して、グリコール酸が３モル％、グリコール酸２－ヒドロキシエチルが５モル％、エチレングリコールジグリコレートが２モル％、グリコール酸メチル２量体が１モル％であった。第二塔底液は、非常に粘度が高くなっていた。この理由は、上記分析で検出できなかった高分子量のオリゴマーの生成によるものと考えられる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】酸化的エステル化反応において、α－ヒドロキシカルボン酸エステルによる副反応を抑制ないしは防止し、α－ヒドロキシカルボン酸エステルを効率的に得る方法を提供する。

【解決手段】酸素の存在下において、(i)１，２－ジオールどうし又は(ii)１，２－ジオール及びアルコールを反応させることによりα－ヒドロキシカルボン酸エステルを製造する方法であって、上記反応により得られた反応生成物を含む液を蒸留してα－ヒドロキシカルボン酸エステルを回収する工程を有し、当該蒸留にあたり、反応生成物を含む液を薄膜状にして加熱面と接触させることにより当該反応生成物の加熱を行うことを特徴とするα－ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法に係る。

【選択図】なし

特願２００２－２９６６２３

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００４６２８］

１．変更年月日　　２０００年１２月　６日
［変更理由］　　住所変更
住　所　　大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号
氏　名　　株式会社日本触媒